

Hydraulic conduits with high barrier amorphous polyamide-clay nanocomposite

Publication number: EP1333052

Publication date: 2003-08-06

Inventor: STOEPELMANN GEORG DR RER NAT (CH);
HOFFMANN MICHAEL DIPL-TECHN (CH)

Applicant: EMS CHEMIE AG (CH)

Classification:




- international: *F16L11/04; B32B1/08; B32B27/20; B32B27/34; C08K3/22; C08K9/04; C08L77/00; F16L11/04; B32B1/00; B32B27/20; B32B27/34; C08K3/00; C08K9/00; C08L77/00; (IPC1-7): C08K3/22; B32B27/20; B32B27/34; C08K9/04*

- european: B32B27/20; B32B27/34




Application number: EP20020028270 20021216

Priority number(s): DE20021004395 20020204

Also published as:

 US2003190444 (A1)
 JP2003247672 (A)
 DE10204395 (A1)

Cited documents:

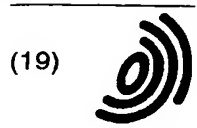
 EP1162061
 WO0034372
 EP1074581

Report a data error here

Abstract of EP1333052

A hydraulic pipe for automobiles is based on thermoplastic polymers and contains at least one layer made from a polyamide molding composition containing 0.5-50, preferably 1-30, wt.% of a nano scale filler per 100 wt.% of the polymer matrix. An Independent claim is included for preparation of the hydraulic pipe (HP) as described below in one or more stages by injection molding, coextrusion, extrusion-blow forming, pressing, or by a sheathing (sic) process.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 333 052 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
06.08.2003 Patentblatt 2003/32

(51) Int Cl.7: **C08K 3/22, B32B 27/20,
B32B 27/34, C08K 9/04**

(21) Anmeldenummer: **02028270.3**

(22) Anmeldetag: **16.12.2002**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
IE IT LI LU MC NL PT SE SI SK TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO

(72) Erfinder:
• **Stöppelmann, Georg Dr.rer.nat.**
7402 Bonaduz (CH)
• **Hoffmann, Michael, Dipl.-Techn.**
7402 Bonaduz (CH)

(30) Priorität: **04.02.2002 DE 10204395**

(74) Vertreter: **Becker Kurig Straus**
Patentanwälte
Bavariastrasse 7
80336 München (DE)

(71) Anmelder: **EMS-Chemie AG**
7013 Domat/Ems (CH)

(54) **Hydraulikleitungen mit Hochbarriereschicht aus Polyamid mit Nanopartikeln**

(57) Die Erfindung betrifft eine Hydraulikleitung für Fahrzeuge auf Basis von thermoplastischen Polymeren, enthaltend mindestens eine Schicht aus einer Formmasse auf Basis von Polyamid, wobei die Polyamid-Formmasse nanoskalige Füllstoffe in einer Menge

von 0,5 bis 50 Gew.-%, insbesondere in einer Menge von 1 bis 30 Gew.-%, pro 100 Gewichtsteilen der Polymermatrix enthält.

EP 1 333 052 A1

nach dem diese unter definierten Bedingungen Wasser aufgenommen hat (ca. 3,5%). Vor allem bei hygroscopischen Flüssigkeiten auf Glykolbasis ergibt sich dadurch ein starkes Absinken des Siedepunktes. Die Prüfung des Naßsiedepunktes soll die Eigenschaften der gebrauchten Bremsflüssigkeit beschreiben, die hauptsächlich über Diffusion durch die Bremsschläuche Wasser aufnehmen kann. Dieser Effekt macht im wesentlichen den Wechsel der Bremsflüssigkeit im KFZ nach ein bis zwei Jahren erforderlich. Die Temperaturabhängigkeit der Viskosität sollte möglichst gering sein, um über den weiteren Einsatzbereich von -40°C bis 130°C eine sichere Funktion der Bremsen zu gewährleisten. Der jeweilige Typ der Hydraulik- oder Bremsflüssigkeit erfordert ein Anpassen der in der Bremsanlage eingesetzten Thermoplaste. Eine geringe Quellung der Thermoplaste ist erwünscht. Sie darf aber keinesfalls größer als ca. 10% sein, da sonst die Festigkeit dieser Bauteile abnimmt.

[0009] Glykoletherflüssigkeiten sind die hier am häufigsten eingesetzten Hydraulik- bzw. Bremsflüssigkeiten. Es handelt sich dabei hauptsächlich um Monoether niedriger Polyethylenglycole. Mit diesen Komponenten lassen sich Hydraulik- bzw. Bremsflüssigkeiten herstellen, die den Anforderungen von DOT 3 entsprechen. Von Nachteil ist, daß sie aufgrund der hygroscopischen Eigenschaften relativ schnell Wasser aufnehmen und dadurch der Siedepunkt sinkt.

[0010] Werden die freien OH-Gruppen dieser Glykolether teilweise oder weitgehend mit Borsäure verestert, so bilden sich Komponenten zur Herstellung wesentlich besserer DOT4-Flüssigkeiten. Sie binden wegen der Reaktionsfähigkeit mit Wasser dieses chemisch ab. Dabei fällt der Siedepunkt DOT3-Flüssigkeiten deutlich langsamer ab, so daß sich die Gebrauchsdauer erhöht.

[0011] Damit für die Montage der Hydraulikleitungen bzw. -Rohre eine genügende Flexibilität vorhanden ist bzw. unterschiedliche Bewegungen von Motor und Getriebe ausgeglichen werden können, werden für die Hydraulikleitung bewegliche Elemente eingesetzt.

[0012] Eine Möglichkeit sind dabei Wellrohre aus Metall, wie in **DE-A-199 51 947** beschrieben ist, welche allerdings den Nachteil hoher Kosten haben. Andere Lösungen sind Leitungen aus Elastomeren, die zur Erhöhung des Berstdruckes ein oder mehrere Schichten eines Verstärkungsgeflechts enthalten, das aus Polyester-, Polyamid-, oder Glasfasern oder aus Metalldrähten gebildet werden kann. Beispiele hierfür sind in der **DE-A-198 57 515** oder **EP 0 740 098 A1** zu finden. Dieses Herstellungsverfahren ist apparativ aufwendig, Recycliemöglichkeiten sind keine gegeben und die meisten Elastomere besitzen eine hohe Wasserpermeationsrate.

[0013] Um ein einfacheres Produktionsverfahren zu ermöglichen, wurden Hydraulikleitungen auf Basis von Thermoplasten entwickelt. Hierbei kommen Standardpolyamide zum Einsatz, die neben Hitze- und UV-Stabilisatoren, Farbstoffen und Verarbeitungshilfsmitteln keine weiteren Modifizierungen enthalten (s. **DIN 73378**: Mono-Rohre aus Polyamid für Kraftfahrzeuge). Diese Monoleitungen haben den Nachteil, dass sie zum einen eine relativ hohe Wasserpermeation von aussen nach innen erlauben und zum anderen im Bereich von -40 bis 120°C eine hohe Volumenänderung aufweisen. Zur Reduktion der Volumenänderung können solche Thermoplastrohre auch Verstärkungselemente besitzen (s. **US-A-2,614,058**).

[0014] Um die Nachteile von Monorohren zu beheben, wurden daher mehrschichtige Systeme entwickelt. Dies können Kombinationen von Elastomeren und Thermoplasten sein, die eine zusätzliche Verstärkung besitzen können. Beispielsweise ist in **US-A-4,617,213** eine Leitung beschrieben die folgenden Aufbau besitzt: Auf eine innere Polyamid 11-Schicht folgt eine Schicht aus Polychloropren-Kautschuk, der über einen Isocyanat-Haftvermittler mit der Innenschicht verbunden ist. Auf dieser Gummischicht ist eine Verstärkungsfasern angebracht, die nach aussen von einer weiteren Polychloroprenschicht umhüllt wird. Die Herstellung dieses Schichtaufbaus ist ebenfalls sehr aufwendig, so dass auch mehrschichtige reine Thermoplast-Lösungen entwickelt wurden.

[0015] **DE-8008440 U1** beschreibt zweischichtige Rohre aus PA6 oder PA66 (innen) einem PA11 oder PA12 (aus- sen). Diese haben zwar den Vorteil eines höheren Berstdrucks bei 120°C als ein reines PA11- oder PA12-Monorohr. Aber diese Konstruktion hat die Schwäche, dass wegen der unzureichenden Verträglichkeit der äusseren und inneren Materialien die Schichten nur schlecht aufeinander haften. Auch in der **DE-A-195 04 615**, in der mindestens dreischichtige Rohre beschrieben werden, mit einer Mittelschicht, die einen Anteil von bis zu 50% Copolymeren enthält, ist das Haftungsproblem nur unzureichend gelöst. Mehrschichtige verstärkte Leitungen sind in **DE-A-294 56 37** und **DE-A-199 39 689** beschrieben, die aber nur dann eine genügende Haftung besitzen, wenn die äussere und innere Schicht identisch oder im thermodynamischen Sinne mischbar sind, was nur für die wenigsten Polymerpaare gilt.

[0016] Es ist daher die Aufgabe der vorliegenden Erfindung eine neue konstruktive Lösung für eine Hydraulikleitung zur Verfügung zu stellen, die die folgenden Anforderungen erfüllt: Eine genügende Berstfestigkeit bis 130°C, eine möglichst geringe Volumenänderung über den Temperaturbereich von -40 bis 130°C, eine Wasserpermeation von aussen in das Hydrauliköl unter 2 bis 3%, keine Abbaureaktionen mit dem Hydrauliköl, eine hohe Temperaturbeständigkeit, sowie Kälteschlagzähigkeit bis -40°C.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass diese vielfältigen Anforderungen erfindungsgemäß durch Formmassen erfüllt werden können, welche nanoskalige Füllstoffe enthalten.

[0017] Die obige Aufgabe wird somit durch die Merkmale von Anspruch 1 und Anspruch 15 gelöst.

In den Unteransprüchen sind vorteilhafte Ausführungsformen der Erfindung enthalten.

[0018] Die Erfindung betrifft daher eine Hydraulikleitung für Fahrzeuge auf Basis von thermoplastischen Polymeren,

der Hydroxid-Ionen vorhanden, treten geladene Schichten auf. Diese negative Ladung wird durch den Einbau einwertiger Kationen wie Kalium, Natrium oder Lithium oder zweiwertiger wie Calcium in den Raum zwischen den Schichten ausgeglichen. Beispiele für 2:1-Schichtsilikate sind Talkum, Glimmer, Vermiculite, Illite sowie Smectite, wobei die Smectite zu denen auch der Montmorillonit gehört, sich wegen ihrer Schichtladung leicht mit Wasser quellen lassen.

Weiterhin sind die Kationen leicht für Austauschprozesse zugänglich.

[0027] Die quellfähigen Schichtsilikate sind durch ihre Ionenaustauschkapazität CEC (meq/g) und ihren Schichtabstand d_L charakterisiert. Typische Werte für CEC liegen bei 0,7 bis 0,8 meq/g. Der Schichtabstand bei einem trockenen unbehandeltem Montmorillonit liegt bei 1 nm und steigt durch Quellung mit Wasser oder Belegung mit organischen Verbindungen auf Werte bis zu 5 nm.

[0028] Beispiele für Kationen, die für Austauschreaktionen eingesetzt werden können, sind Ammoniumsalze von primären Aminen mit mindestens 6 Kohlenstoffatomen wie Hexanamin, Decanamin, Dodecanamin, hydrierte C_{18} -Tallölämine oder auch quarternäre Ammoniumverbindungen sowie Ammoniumsalze von α -, ω -Aminosäuren mit mindestens 6 Kohlenstoffatomen. Weitere Stickstoff enthaltende Aktivierungsreagentien sind auf Triazin basierende Verbindungen. Derartige Verbindungen sind beispielsweise in EP-A-1 074 581 beschrieben, auf dieses Dokument wird daher besonders Bezug genommen.

[0029] Als Anionen eignen sich Chloride, Sulfate oder auch Phosphate. Neben Ammoniumsalzen können auch Sulfonium- oder Phosphoniumsalze wie beispielsweise Tetraphenyl- oder Tetrabutylphosphoniumhalogenide zur Verwendung kommen.

[0030] Da üblicherweise Polymere und Mineralien sehr unterschiedliche Oberflächenspannungen besitzen, können erfindungsgemäß zusätzlich zum Kationenaustausch auch Haftvermittler zur Behandlung der Minerale verwandt werden. Hierbei eignen sich Titanate oder auch Silane wie γ -Aminopropyltriethoxysilan.

[0031] Als Polyamide (PA) für die erfindungsgemäßen Formmassen, aus denen die erfindungsgemäßen Hydraulikleitungen hergestellt werden können, werden vorteilhafterweise Polymerisate aus aliphatischen C_6 - C_{12} -Lactamen oder ω -Aminocarbonsäuren mit 4 bis 44 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 4 bis 18 Kohlenstoffatomen, oder Polykondensate verwendet, erhältlich aus der Polykondensation von mindestens einem Diamin aus der Gruppe der aliphatischen Diamine mit 4 bis 12 C-Atomen, der cycloaliphatischen Diamine mit 7 bis 22 C-Atomen und der aromatischen Diamine mit 6 bis 22 C-Atomen in Kombination mit mindestens einer Dicarbonsäure aus der Gruppe aus aliphatischen Dicarbonsäuren mit 4 bis 12 C-Atomen, cycloaliphatischen Dicarbonsäuren mit 8 bis 24 C-Atomen und aromatischen Dicarbonsäuren mit 8 bis 20 C-Atomen. Die ω -Aminocarbonsäuren oder die Lactame sind ausgewählt aus der Gruppe aus ϵ -Aminocapronsäure, 11-Aminoundecansäure, 12-Aminododecansäure, ϵ -Caprolactam, Enanthlactam, ω -Laurinlactam. Weiterhin ist es erfindungsgemäß möglich, Blends der vorgenannten Polymerisate bzw. Polykondensate einzusetzen. Erfindungsgemäß geeignete Diamine, die mit einer Dicarbonsäure kombiniert werden, sind beispielsweise 2,2,4- oder 2,4,4-Trimethylhexamethyldiamin, 1,3- oder 1,4-Bis(aminomethyl)cyclohexan, Bis(p-aminocyclohexyl)methan, m- oder p-Xylyldiamin, Ethyldiamin, 1,4-Diaminobutan, 1,6-Diaminohexan, 1,10-Diaminodecan, 1,12-Diaminododecan, Cyclohexyldimethylenamin, und die Dicarbonsäuren ausgewählt sind aus der Gruppe aus Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Suberinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebazinsäure, Dodecandicarbonsäure, 1,6-Cyclohexandicarbonsäure, Terephthalsäure, Isophthalsäure, Naphthalindicarbonsäure.

[0032] Beispiele für Dicarbonsäuren sind Bernstein-, Glutar-, Adipin-, Pimelin-, Kork-, Azelain- und Sebacinsäure, Dodecandicarbonsäure, 1,6-Cyclohexandicarbonsäure, Terephthalsäure, Isophthalsäure und Naphthalindicarbonsäure.

[0033] Konkrete Beispiele für die (Co)Polyamide für die erfindungsgemäße Hydraulikleitung sind daher solche Homo- oder Copolyamiden aus der Gruppe aus PA6, PA66, PA11, PA46, PA12, PA1212, PA1012, PA 610, PA612, PA69, PA6T, PA6I, PA10T, PA12T, PA12I, deren Gemische oder Copolymere auf Basis dieser Polyamide, wobei PA11, PA12, PA1212, PA10T, PA12T, PA12T/12, PA101T/12, PA12T/106, PA10T/106 bevorzugt sind. Bevorzugt sind erfindungsgemäß auch Copolymere auf Basis von den vorgenannten Polyamiden wie z. B. PA12T/12, PA10T/12, PA12T/106 und PA10T/106. Weiterhin können erfindungsgemäß auch PA6/66, PA6/612, PA6/66/610, PA6/66/12, PA6/6T und PA6/6I eingesetzt werden.

[0034] Die vorliegende Erfindung betrifft auch eine Hydraulikleitung, enthaltend mindestens eine Innenschicht aus einer Formmasse auf Basis von mit nanoskaligen Füllstoffen gefüllten Polyamidformmassen, die weiter oben schon beschrieben wurden, einer Polyolefin-Zwischenschicht oder einer Zwischenschicht aus einer Formmasse auf Basis von Ethylen/Venylalkohol-Copolymeren, und einer Polyamid-Außenschicht. Als Polyamide für die Innen- und Außenschicht können konkret solche aus der Gruppe aus Polyamid 6, Polyamid 11, Polyamid 46, Polyamid 12, Polyamid 1212, Polyamid 1012, Polyamid 610, Polyamid 612, Polyamid 69, Polyamid 10T, Polyamid 12T, Polyamid 12I, deren Gemische oder Copolymere auf Basis dieser Polyamide, wobei Polyamid 11, Polyamid 12, Polyamid 1212, Polyamid 10T, Polyamid 12T, Polyamid 12T/12, Polyamid 10T/12, Polyamid 12T/106, Polyamid 10T/106 bevorzugt sind, oder aus der Gruppe aus Polyamid 6/66, Polyamid 6/612, Polyamid 6/66/610, Polyamid 6/66/12, Polyamid 6/6T, Polyamid 6/6I eingesetzt werden.

[0035] Das Polyolefin der Zwischenschicht kann entweder Polypropylen oder eine Mischung aus Ethylen/ α -Olefin-Co-

(fortgesetzt)

			PA12-Nanocomposite	Standard PA12
5	HDT A	°C	60	45
	HDT B	°C	130	115

[0045] Zur Bestimmung der Wasseraufnahme wurden Mono-Rohre auf einer Nokia-Rohrextrusionsanlage in den Dimensionen 8 x 2,25 mm hergestellt. Diese Rohre wurden anschliessend mit wasserfreien Hydraulikölen vom Typ DOT 3 und DOT 4 gefüllt und verschlossen. Anschliessend wurden diese Rohre 70 Stunden in einem Wasserbad bei 70°C gelagert. Danach wurde der Wassergehalt des Hydrauliköls bestimmt. Die nachfolgende Tabelle zeigt, dass in den erfindungsgemässen Rohren eine deutlich niedrigere Wasseraufnahme des Hydrauliköls stattfindet.

	Wasseraufnahme DOT 3	Wasseraufnahme DOT 4
Standard PA12	2,7	3,2
PA12-Nanocomposite	1,4	1,8

Patentansprüche

- Hydraulikleitung für Fahrzeuge auf Basis von thermoplastischen Polymeren, enthaltend mindestens eine Schicht aus einer Formmasse auf Basis von Polyamid, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Polyamid-Formmasse nanoskalige Füllstoffe in einer Menge von 0,5 bis 50 Gew.-%, insbesondere in einer Menge von 1 bis 30 Gew.-%, pro 100 Gewichtsteilen der Polymermatrix enthält.
- Hydraulikleitung gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** die nanoskaligen Füllstoffe ausgewählt sind aus der Gruppe der Oxide, Oxidhydrate von Metallen oder Halbmetallen.
- Hydraulikleitung gemäß Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** die nanoskaligen Füllstoffe ausgewählt sind aus der Gruppe der Oxide und Oxidhydrate eines Elements, ausgewählt aus der Gruppe Bor, Aluminium, Magnesium, Gallium, Indium, Silizium, Germanium, Zinn, Titan, Zirkonium, Zink, Yttrium oder Eisen.
- Hydraulikleitung gemäß Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** die nanoskaligen Füllstoffe ausgewählt sind aus Siliziumdioxid und Siliziumdioxid-Hydraten.
- Hydraulikleitung gemäß irgendeinem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Polyamid-Formmasse in der Polyamid-Matrix als Füllstoff ein gleichmäßig dispergiertes, schichtförmiges Mineral, welches vor dem Einarbeiten in die Polyamid-Matrix eine Schichtdicke von 0,7 bis 1,2 nm und einen Zwischenschichtabstand der Mineralschichten von bis zu 5 nm aufweist, enthält.
- Hydraulikleitung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** das in der Polymer-Matrix gleichmäßig dispergierte Mineral eine Kationentauschkapazität von 0,5 bis 2 meq/g Mineral, insbesondere von 0,7 bis 0,8 meq/g Mineral, aufweist.
- Hydraulikleitung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Mineral mit einem Aktivierungs- bzw. Modifizierungsmittel aus der Gruppe der Triazine, der Ammoniumsalze von primären Aminen mit mindestens 6 Kohlenstoffatomen wie Hexanamin, Decanamin, Dodecanamin, hydrierten C18-Tallölamine oder quarternären Ammoniumverbindungen, Ammoniumsalzen von α -, ω -Aminosäuren mit mindestens 6 Kohlenstoffatomen, sowie Sulfonium- oder Phosphoniumsalzen behandelt worden ist.
- Hydraulikleitung gemäß irgendeinem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, daß** die nanoskaligen Füllstoffe Schichtsilikate, aus der Gruppe aus Montmorillonit, Saponit, Beidellit, Nontronit, Hektorit, Stevensit, Vermiculit, Illit, Pyrosit, der Gruppe der Kaolin- und Serpentin-Mineral, Doppelhydroxide, Graphit, oder solche Füllstoffe auf Basis vom Siliconen, Silica oder Silsesquioxanen sind, wobei Schichtsilikate besonders bevorzugt sind.
- Hydraulikleitung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Mineral mit Haftvermittlern behandelt worden ist und bis zu 2 Gew.-% in der Polyamid-Formmasse enthalten ist.

EP 1 333 052 A1

- 5 **19.** Hydraulikleitung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche 15 bis 18, **dadurch gekennzeichnet, daß** sie eine Innenschicht aus einer Formmasse auf Basis von Polyamid 6, Polyamid 46, Polyamid 66, Polyamid 69, Polyamid 610 oder Polyamid 12 enthält, gefolgt von einer Schicht aus einer Formmasse auf Basis von Ethylen/Vinylalkohol-Copolymeren, gegebenenfalls einer dazwischen liegenden Haftvermittlerschicht und einer Aussenschicht aus Polyamid 12.
- 20.** Hydraulikleitung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 19, **dadurch gekennzeichnet, daß** sie wenigstens teilweise eine gewellte Wandung aufweist.
- 10 **21.** Verfahren zur Herstellen der Hydraulikleitung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 20, in einer oder mehreren Stufen durch Spritzgießen, Coextrusion, Extrusions-Blasformen, Pressen oder Ummantelungsverfahren.

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 02 02 8270

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Daten des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

10-04-2003

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1162061 A	12-12-2001	DE 10110964 A1	20-12-2001
		BR 0105380 A	23-04-2002
		CN 1366490 T	28-08-2002
		WO 0194110 A1	13-12-2001
		EP 1162061 A1	12-12-2001
		US 2002012806 A1	31-01-2002
WO 0034372 A	15-06-2000	AU 2044600 A	26-06-2000
		BR 9916040 A	15-01-2002
		EP 1144494 A1	17-10-2001
		JP 2002531663 T	24-09-2002
		US 2002137834 A1	26-09-2002
		WO 0034372 A1	15-06-2000
		US 2003013796 A1	16-01-2003
		US 6376591 B1	23-04-2002
		US 6384121 B1	07-05-2002
EP 1074581 A	07-02-2001	JP 2001040207 A	13-02-2001
		EP 1074581 A1	07-02-2001
		US 6355717 B1	12-03-2002

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82